

⑤

Int. Cl. 2:

B 32 B 21/00

B 32 B 21/08

D 06 N 7/04

C 09 J 5/06

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****DEUTSCHES PATENTAMT****DE 27 19 769 A 1**

⑩

Offenlegungsschrift 27 19 769

⑪

Aktenzeichen:

P 27 19 769.9-43

⑫

Anmeldetag:

3. 5. 77

⑬

Offenlegungstag:

16. 11. 78

⑭

Unionspriorität:

⑬ ⑫ ⑪

⑮

Bezeichnung: Verfahren zur Kaschierung von Flächen

⑯

Anmelder: Dr. Rudolf Schieber Chemische Fabrik KG, 7085 Bopfingen

⑰

Erfinder: Lamping, Alfons, Dr., 7085 Bopfingen; Landsiedel, Hans, 7080 Aalen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 19 769 A 1

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

2719769

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 (STERNHAUS) · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

29 321 u/wa

DR. RUDOLF SCHIEBER CHEMISCHE FABRIK KG, BOPFINGEN

Verfahren zur Kaschierung von Flächen

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Kaschierung von Flächen, insbesondere Platten mit Deckfurnieren, Folien, imprägnierten Papieren, etc., in dem auf mindestens eine zu verklebende Fläche aufgetragener gegebenenfalls gestreckter Harnstoffharzleim durch Anwendung von Druck, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur unter Zusatz von Härter ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Härtungssystem vor bzw. bei Verpressung zugeführt wird, das starke Säure und/oder stark sauer reagierende Substanzen, wie Säuresalz, enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungssystem zusätzlich filmbildende Substanzen und/oder übliche Zusatzstoffe, wie schäumungsverhindernde Stoffe, Netzmittel, etc., aufweist.

- 2 -

809846/0051

ORIGINAL INSPECTED

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass das Härtungssystem einen unter
pH 4 liegenden pH-Wert besitzt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das Härtungssystem
einen unter pH 2 liegenden pH-Wert besitzt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das Härtungssystem
kurz vor der Verpressung dem Harzleim in flüssiger Form
zugefügt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n z e i c h -
n e t , dass unmittelbar nach Zufügung des Härtungs-
systems die Verpressung bei erhöhter Temperatur durch-
geführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass der Harnstoffharz-
leim zusätzlich übliche gepufferte Härter aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , dass der Harnstoffharzleim
ohne Gehalt an üblichen gepuffertem Härter auf die Ver-
klebungsfläche aufgetragen wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass das Härtungssystem
unmittelbar vor der Verpressung mittels eines zweiten Auf-
tragswerks in der Kaschieranlage aufgetragen wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Härterungssystem Säuren mit einem oberhalb Raumtemperatur liegenden Schmelzpunkt enthält.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Härterungssystem Mineralsäure gegebenenfalls in verdünnter wässriger Lösung darstellt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter organische Säure enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure eine aliphatische, ar-aliphatische bzw. aromatische Dicarbonsäure ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Härterungssystem Malon-, Phthalsäure und/oder Sulfonsäure enthält.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die starke Säure eine Lewis-Säure, wie AlCl_3 , ZnCl_2 , darstellt.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die stark sauer reagierende Substanz ein Säureanhydrid, Säureamid, Säurehydrazid oder ein leicht hydrolysierendes Salz einer starken Säure mit schwacher Base darstellt.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur besseren Verankerung des sauren Härtungssystems wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare filmbildende Substanzen wie Polyvinyl-Alkohol, Cellulose und Cellulosederivate, wie Hydroxyäthyl-, Hydroxymethyl-, Carboxymethyl- o.ä. -cellulose, Polyvinylpyrrolidon, Stärke und/oder deren Abbauprodukte, Salze von Polyacrylsäuren und Methylacrylsäuren, Polyacrylamide oder Mischpolymerisate von Acrylamid mit n-alkylsubstituierten Acrylamiden oder andere, auch für die Papierveredelung üblichen Striche, eingesetzt werden.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkonzentration 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% beträgt.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das filmbildende Substanz enthaltende Härtungssystem auf eine zu verklebende Fläche aufgetragen, zu einem Film aufgetrocknet und die Verpressung bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Presstemperatur im Bereich von 100 bis 150°C liegt.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei hoher Holzfeuchte bzw. der Verwendung farbempfindlicher Furniere die Presstemperatur unter 100°C liegt.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungssystem gegebenenfalls bei Anwesenheit eines zuvor aufgetragenen, aufgetrockneten Härtungsfilms in flüssiger Form, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, aufgespritzt wird.
23. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem kontinuierlichen Thermokaschierverfahren.
24. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 22, zur Herstellung von Spanplatten oder zur Aufleimung von Deckfurnieren.

809846/0051

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

2719769

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 (STERNHAUS) · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

6

DR. RUDOLF SCHIEBER CHEMISCHE FABRIK KG, BOPFINGEN

Verfahren zur Kaschierung von Flächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kaschierung von Flächen, insbesondere Platten mit Deckfurnieren, Folien, imprägnierten Papieren etc., in dem auf mindestens eine zu verklebende Fläche aufgetragener, gegebenenfalls gestreckter Harnstoffleim durch Anwendung von Druck, ggf. bei erhöhter Temperatur unter Zusatz von Härter ausgehärtet wird.

Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd - im

- 2 -

809846/0051

folgenden Harnstoffharze genannt - werden in grosser Menge in wässriger Lösung unter sorgfältiger Einhaltung von gewissen Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnissen hergestellt und werden seit langer Zeit von verschiedenen Herstellern für die Holzverleimung angeboten.

Je nach Reaktionsführung fallen die Harnstoffharze als flüssige oder pulvrige Produkte an; d.h.: im ersten Fall wird die Kondensation nur soweit geführt, dass die Kondensate noch genügend wasserlöslich sind (die Reaktion wird durch chemische oder physikalische Eingriffe unterbrochen), im zweiten Fall sind die Vorkondensate durch geeignete Trockenprozesse in Pulver überführt worden. Sie sind so wesentlich länger lagerfähig als in flüssiger Form, da die Kondensation im wässrigen Medium, auch unter den üblicherweise eingestellten Bedingungen, langsam aber stetig fortschreitet. Die Lagerfähigkeit flüssiger Harnstoffharze ist daher im allgemeinen auf einige Monate begrenzt.

Bei der Verleimung mit Harnstoffharzen wird im Abbindeprozess die bei der Herstellung der Harnstoffharze unterbrochene Kondensationsreaktion zu Ende geführt, nachdem sie durch Zugabe von Härtern oder durch Anwendung erhöhter Temperatur oder durch beides wieder in Gang gesetzt worden ist und auch beschleunigt werden kann. Für die Auskondensation wesentlich ist die Einstellung bestimmter Reaktionsbedingungen. Die üblichen Systeme gestatten hierbei eine relativ lange Gebrauchsdauer. Je nach Härtersystem lassen sich die Verleimungen bei Raum- und erhöhter Temperatur durchführen.

Bei der sogenannten Kaltverleimung kann der Härter z.B.

auf die eine, das Harnstoffharz auf die andere Seite gebracht werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die vorgestrichenen Materialien einige Zeit gelagert werden können. Man kann aber auch im sogenannten Untermischverfahren arbeiten, bei dem der Härter in die Lösung des Harnstoffharzes gegeben wird; die Topfzeiten, innerhalb der der Leim zu verarbeiten ist, sind dann verständlicherweise unterschiedlich lang und eng begrenzt. Sie betragen im allgemeinen bis zu einigen Stunden.

Erforderlich ist weiterhin ein nach Leimauftrag einsetzendes Pressen des zu behandelnden Werkstücks, das bei handelsüblichen Harnstoffharz-Systemen bei 20°C im allgemeinen mindestens 30 Minuten dauern muss.

Bei der Heissverleimung wird die Kondensationsreaktion dagegen durch Temperaturzuführung so beschleunigt, dass die Verleimung innerhalb weniger Minuten abläuft. Es ist auch möglich, bei Inkaufnahme einer verkürzten Topfzeit zu Spannzeiten unterhalb einer Minute bei Temperaturen oberhalb 120°C zu kommen. Allerdings ist der Verkürzung der Spann- bzw. Presszeit insoweit eine enge Grenze gesetzt, da sich die Arbeitstemperatur nicht beliebig erhöhen lässt. So führen z.B. erheblich über 120°C liegende Temperaturen zur Anlösung bzw. Quellung der zu verleimenden Späne etc. und damit einer Qualitätsbeeinträchtigung.

Für ausführliche Details zur Verleimung mit Harnstoffharzen sei auf Dr. E. Plath "Taschenbuch der Kite und Klebstoffe", Stuttgart 1963, und M. Graser "Verleimung mit Kaurit-Leim in Furnierschnellpressen", Holz-Zentralblatt 11/1968, 162 ff, verwiesen.

Nach dem hier Geschilderten ist nur ein mehr oder weniger diskontinuierliches Arbeiten mit Harnstoffharz⁷ möglich.

Im Zuge fortschreitender Rationalisierung auch in der Holzindustrie, vor allem bei der Oberflächenveredelung von Spanplatten mit Folien oder beharzten Papieren, die in gewissen Grenzen das Aussehen und auch die Gebrauchseigenschaften von Holz besitzen und aus diesen Materialien gefertigte Möbelstücke aufgrund ihrer Preiswürdigkeit einem grösseren Kreis von Benutzern erschliessen können, wurde in letzter Zeit das sogenannte "Thermo-Kaschierverfahren" entwickelt.

Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass - ähnlich wie bei der schon länger bekannten Herstellung von mehrlagigen Verbunden aus Papier, z.B. für verstärkte Verpackungsbänder - in einem Arbeitsgang flächige Materialien aus Folie oder beharzten Papieren auf Spanplatten kaschiert werden. Der den Verbund vermittelnde Leim kann entweder auf die Spanplatte oder auf das Veredelungsmaterial aufgetragen werden. Er wird danach mit Hitze soweit beaufschlagt, dass der Trockenvorgang fast beendet ist, bevor der Verbund durch Zusammenfahren von beiden Werkstücken und Anwendung von Druck hergestellt wird. Nähere Einzelheiten lassen sich z.B. aus G. May, "Oberflächenveredeln mit Papieren und Folie durch Rollenheisskaschieren", Holz- und Kunststoffverarbeiter 9/1976, S. 562 ff, entnehmen.

Als Leime lassen sich vorteilhaft sogenannte Dispersionskeime auf Basis von Polyvinylacetat, Harnstoffharz-Leime oder auch Heissiegelkleber auf Basis PVAc einsetzen. Während bei beiden ersteren der Leimauftrag in der Verarbeitungsmaschine erfolgt und durch Temperatureinwirkung der Leim bis

kurz vor Abbinden und damit in diesem Fall Unbrauchbarwerden abgelüftet wird, bevor der Verbund hergestellt wird, lässt sich im letzteren Fall schon Monate vor Verarbeitung das zu kaschierende Material mit Klebematerial beaufschlagen.

Die in der Maschine zur Verfügung stehende Heizleistung wird dann zum Reaktivieren der trockenen Beschichtung genützt.

Dem Einsatz von Harnstoffharzen - es werden hier bislang Systeme eingesetzt, die zur raschen Verarbeitungsmöglichkeit bereits den Härter inkorporiert enthalten - in der Maschine steht deren begrenzte Verarbeitungsdauer (=kurze Topfzeit) entgegen; darüberhinaus kommt es zu einem gleichmässigen Anstieg der Viskosität, so dass die korrekte Einhaltung des Auftragsgewichtes Schwierigkeiten bereiten kann.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Kaschierverfahren zu schaffen, das unter Ausnutzung der Vorteile von Harnstoffharzleim dessen bislang bekannten Nachteil langer Verarbeitungszeiten vermeidet. Insbesondere soll das Verfahren den Einsatz von Harnstoffleim in einem kontinuierlich durchzuführenden Pressverfahren bei äusserst kurzen Spannzeiten gestatten. Hierbei soll insbesondere eine Verbesserung des Thermokaschierverfahrens erreicht werden.

Diese Aufgabe wird durch die Schaffung eines Verfahrens der eingangs genannten Art gelöst, das durch die Massnahme der Ansprüche gekennzeichnet ist, auf die als bevorzugte Ausführungen der Erfindung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist insbesondere dadurch

gekennzeichnet, dass ein Härtungssystem vor bzw. bei Verpressung zugeführt wird, das starke Säure und/oder stark sauer reagierende Substanz, wie Säuresalz, enthält, oder hieraus besteht. Der Einsatz solcher stark sauren Härtungssysteme ist bisher nicht in Betracht gezogen worden. Zwar ist aus der Herstellung von Harnstoffharz kondensat bekannt, dass die Kondensation z.B. von Harnstoff mit Formaldehyd durch den Einfluss von saurem Agens erreicht werden kann. Eine Übertragung dieses Erkenntnis auf die Kaschierung von Flächen, insbesondere im Rahmen eines Thermokaschierverfahrens in Kombination mit moderner Technologie ist bisher jedoch nicht vorgenommen worden. Dies ist offenbar auf eine befürchtete zu kurze Topfzeit des Harnstoffleimes bzw. eine nicht möglich erscheinende Verarbeitung während des Verpressens zurückzuführen. Daher wurden bislang lediglich allenfalls schwach saure gepufferte Härtungssysteme, z.B. mit einem pH-Wert im Bereich von ca. 6, eingesetzt. Gemäss der Erfindung hat sich nun überraschenderweise ergeben, dass der Einsatz stark saurer Härtungssysteme ohne nachteilige Konsequenzen möglich ist.

Unter "starke Säure" oder "stark sauer reagierender Substanz" werden hier Materialien verstanden, die eine sehr rasche Aushärtung von Harnstoffharzleim bewirken können. Diese Substanzen weisen in wässriger Lösung einen bei, vorzugsweise unter pH 4 liegenden pH-Wert auf. Besonders bevorzugt ist es, dass das Härtungssystem auf unter pH 2 eingestellt ist.

Durch den Einsatz derartiger Härtungssysteme ist die Verwendung üblichen Harnstoffharzleimes, der ein zusätzliches, langsam abbindendes konventionelles Härtungssystem aufweist, nicht ausgeschlossen, wenngleich letzteres nicht erforderlich ist.

Bei Einsatz üblicherweise flüssiger Säuren, z.B. Mineralsäuren, oder auch organischer Säuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure bzw. aliphatischer, araliphatischer bzw. aromatischer Säuren, insbesondere Dicarbonsäuren, erfolgt der Auftrag der Säure zweckmässigerweise unmittelbar vor der Verarbeitung mit Hilfe eines zweiten Auftragswerks in der Kaschieranlage. Diese kann den Härter in flüssiger Form, z.B. durch Aufsprühung, Aufspritzen, Aufstreichen etc., auf die Verklebungsfläche aufbringen. Hierbei kann der Auftrag kontinuierlich oder in Rasterform auf einem oder beiden zu verklebenden Flächen erfolgen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, bedient man sich zweckmässigerweise einer filmbildenden Substanz, in der die stark saure Säure und/oder ein Derivat hiervon zuvor gelöst worden sind, die für eine Verankerung auf dem Trägermaterial sorgt. Bei Auftrocknung eines so gewonnenen Härterfilms, wofür beispielsweise wasserlösliche, wasserdispergierbare filmbildende Substanzen, wie Polyvinylalkohol, Cellulose und Cellulosederivate wie Hydroxyäthyl-, Hydroxymethyl-, Carboxymethyl- o.ä. -cellulose, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, und/oder deren Abbauprodukte, Salze von Polyacrylsäuren und Methylacrylsäuren, Polyacrylamide oder Mischpolymerisate von Acrylamid mit N-alkylsubstituierten Acrylamiden oder andere, auch für die Papierveredelung üblichen Striche, herangezogen werden können, ist eine lange Lagerung des derart beaufschlagten, zu verklebenden Materials möglich. Trotzdem kann bei Hitzeaktivierung, die Temperatur kann bis zu 450°C betragen, ein sekundenschnelles Verkleben der Materialien erreicht werden. Als bevorzugter Temperaturbereich bei Anwendung des Verfahrens der Erfindung in einem Thermokaschierverfahren kann ein Bereich von ca. 100 bis 150°C angeführt werden. Jedoch ist auch ein Arbeiten bei darunter bzw. darüber liegenden Press- bzw. Spanntemperaturen möglich.

Der die saure Härtersubstanz enthaltende Film wird in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung thermoplastisch und/oder wasserlöslich eingestellt. Im letzteren Fall kann die enthaltene Holzfeuchte beispielsweise zusätzlich zur Aktivierung des aufgetrockneten Harzfilmes in der Hitze beitragen.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann im breiten Umfang zur Flächenkaschierung, zur Auftragung von Deckfurnieren, harz imprägnierten Papieren, etc., auf zu veredelnde Träger eingesetzt werden. Eine bevorzugte Anwendung findet es insbesondere in Bereichen, wo hitzeempfindliche Deckfurniere, z.B. Ahorn und Birke, Dekorationsfolie, etc., aufgebracht werden müssen, da aufgrund der schnellen und trotzdem homogenen Verklebung die Hitzeeinwirkung im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens äusserst gering gehalten werden kann.

809846/0051